# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-003191

(43) Date of publication of application: 09.01.2001

(51)Int.CI.

C25D 3/38 C25D C25D H01L 21/288

(21)Application number: 2000-144780

(71)Applicant: SHIPLEY CO LLC

(22)Date of filing:

17.05.2000

(72)Inventor: BARSTAD LEON R

RYCHWALSKI JAMES E LEFEBVRE MARK

MENARD STEPHANE MARTIN JAMES L

SCHETTY ROBERT A III

TOBEN MICHAEL

(30)Priority

Priority number: 99 313045

Priority date: 17.05.1999

Priority country: US

#### (54) ELECTROLYTIC COPPER PLATING SOLUTION

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively plate openings of a high aspect ratio by incorporating at least one soluble copper salt, electrolyte and at least one or more brightening agent compounds of specific concentration into the subject solution. SOLUTION: This electroplating composition contains the brightening agent at a concentration of at least about 1.5 mg/l, more preferably about 2 to 25 mg/l. The brightening agent is a compound having at least one or more sulfur atoms and preferably having a sulfide and/or sulfonic acid group and the compound containing a group of R'-S-R-SO3X is more preferable. In the formula, R: an alkyl (inclusive of cycloalkyls), a heteroalkyl, an aryl group of a heteroalicyclic compound all of which may be arbitrarily substituted, X: paired ion, such as Na or K, R': hydrogen or -S-R-SO3X or a substituent of a larger compound. As a concrete brightening agent n,n-dimethyl-dithiocarbamic acid-(3sulfopropyl)ester, or the like, is cited.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

株開2001-3191

(18) 日本国称野庁 (1 P)

命公別

特罪公撰(Y)

(11) 物質出層公開等地

特選2001-3191 (P2001-3191A)

(43)公园田 平成13年1月9日(2001.1.9)

是许可に親へ		
アイナム, リーガン・サークス・8(74)代質人 100073139		
この知れは、アイノ・フ・ア・バーベック・アイリカ合衆国マサチューセッツ共02767。	¥ (00)	CAST BILLYCHIC TERM
	平成11年5月17日(1999.5.17)	(32)實先日
アメリカ合衆国01752マサチューセッツ共	09/313045	(31) 優先權主强母号
L. C.		
Shipley Company, L.	平成12年5月17日(2000.5.17)	(22) (13)
シップレーカンパニー エル エル シー		
(71)出版人 596156688	<b>№ III</b> 2000 — 144780( P2000 — 144780)	(21)出資券号
審査請求 米請求 請求項の数27 OL (全 10 頁)		
H01L 21/288 E		H01L 21/288
7/12		7/12
7/00 J	•	7/00
5/48		5/48
C25D 3/38		C25D 3/38
F I デーマント・(参考)	<b>建</b> 罗西中	(51) Int.Cl.
		The second secon

(54) 【発明の名称】 奥解鏡メシ中路装

(57) 【更約】

【歌題】 電解網メッキ溶液を提供する。

合け個型気メッキ制成物が開示される。 および和気メッキ組成物1リットルあたり少なへとも約 1.5mgの歳度で存在する、1以上の光沢剤化合物を 【解決手段】 少なへとも1つの可容性闘塩、凸解質、

【特許請求の信屈】

合む傾角気メッキ組成物。 および角質メッキ組成物 1 リットルめたワタなへとも結 1. 5mgの頃度で存在する、1以上の光沢利化合物を 【請求項1】 少なくとも1つの可溶性銅塩、電解質、

ットグあたり少なへとも約2mgである請求反1賠償の 【除求項2】 光沢州の改度が、電気メッキ組成物1リ

ットルあたり少なくとも約4mgである請求項1記録の 【請求項3】 光沢利の値度が、電気メッキ組成物1リ

5

の超成物。 ットルあたり少なくとも約10mgである請求項1記載 【請求項4】 光沢剤の濃度が、電気メッキ組成物1リ

ットルあたり少なくとも約25mgである請求項1記載 【請求項5】 光沢州の蔵度が、電気メッキ組成物1リ

子を有する請求項 1 記載の組成物。 【請求項6】 1以上の光沢剤化合物が1以上の硫黄原

R'-S-RSO, イドまたはスルホン酸基を含む請求項1記載の組成物。 【請求項7】 1以上の光沢頬化合物が1以上のスルフ 「請求項8】 1以上の光沢剤化合物が式:

ある。)の基を含む請求項1記載の組成物。 に関挽されたヘテロ芳香族、または任意に国換されたへ れたヘテロアルキル、任意に関換されたアリール、任意 テロ脂環式化合物であり;R、は水葉または化学結合で (式中、Rは任意に関係されたアルキル、任意に関係さ

**以反1 記載の組成物。** 【胡求項9】 組成物がさらにサブレッサー剤を含む肌

請求項9問機の組成物。 【請求項10】 サブフッサー灼がポリエーアパためる

1 配徴の組成物 【請求項11】 組成物がさらに平滑化剤を含む請求項

1 記載の記述を [加水項12] 12女メッキ組成物が微性であるM来項

クデバイス基体をメッキする方法であって、腋方法が、 組成物から何を基体上に四解的に堆積させることを含む 度で存在する、1以上の光沢剤化合物を含む電気メッキ キ組成物1リットルあた0少なへとも約1. 5mgの数 少なくとも1つの可溶性銅塩、毛解質、および低気メッ 【請求項13】 1以上の開口を有するエレクトロニッ

シャルあたワ少なへとも約2mgにある請求及13記録 【請求項14】 光沢剤の確度が、電気メッキ溶液1リ

ットルあたり少なくとも約10mgである請求項13記 【請求項15】 光沢剤の濃度が、電気メッキ溶液1リ

【請求項16】 「基体が、1以上のマイクロバイアを有

するプリント回路仮基板または半導体である請求項13

校開2001-3191

mの直径を有している請求項16記載の方法。 約4:1のTスペクト比、および少なくとも約200n 【請求項17】 1以上のマイクロバイアが少なくとも

例メッキを提供する間求項17記載の方法。 アや溢れつ、ボイドまれはインクダージョンや作つなご 【傭求項19】 組成物がさらにサブレッサー剤を含む 【請求項18】 鍋が堆積されて1以上のマイクロバイ

請求項17記載の方法。

である間求項13記載の方法。 【請求項21】 それぞれが照を有する1以上の開口を 【請求項20】 苗体がマイクロチップモジュール基板

めって、前間関ロの領土に、少なへとも10の単落右線 別化合物を含む配気メッキ組成物から得られる配解領地 積物を有する製造物品。 少なくとも約1.5mgの硫度で存在する1以上の光沢 垣、四年寅、および四気メッキ組成物1リットルあたり 有するメレクトロニックデスイス 基体を合む 製造物品 た

20 頃21記載の物品。 プモジュール基板、または半導体チップ基板である精束 【請求項22】 基体がプリント板基板、マイクロチッ

のマイクロバイアの繋がボイドのない鍵指弦物を沿して いる、1以上のマイクロバイアを有する請求項21記録 クト比、少なくとも約200nmの直径を有し、1以上 【請求項23】 基体が、少なくとも約4:1のアスペ

25

質を除去することを含む化学機械プラナリゼーションプ ロセスを使用することによる半導体ウエハーから過剰な シングパッドと接触させて半導体ウエハーから過剰な物 物質を除去する方法であって、自己半導体ウェニーが、 【甜求項24】 半導体ウエハーを回転しているポリッ

度で存在する1以上の光沢和化合物を含む個電気メッキ 少なへとも10の可俗性領境、西昇度、さらに西気メッ 求項24記載の方法。 導体ウエハーから過剰な物質を除去する方法。 +超成物1リットブもたワ少なへとも約1.5mgの質 机収物によってあらかじめメッキされたものである。 【四米囚25】 ボリッツングベッドが減年のためる!!!

一にも帰される間求項24記載の方法。 【請求項26】 半導体ウエハーがポリッシングスラリ

ロセスを用いて半導体ウエハーから過期な物質を除去す 質を除去することを含む化学機械プラナリゼーションプ 項1配数の机成物によって配気メッキされたものであ る、半導体ウエハーから過剰な物質を除去する方法。 る方法であって;前記半導体ウエハーがあらかじめ間求 シングスッドと接触されて反応体ウェニーから過度な参 【請求項27】 半導体ウェハーを回信しているボリッ 発明の詳細な説明】

5 【0001】本発明は銅電気メッキ溶液、前記溶液を使

用する方法、ならびにそのような方法および溶液を使用することにより形成された生成物に関する。より詳細には、本発明は、高鏡度の光沢剤(brightner)を有する配解銅メッキ溶液、および高アスペクト比の明ロ(aperture)、例えば、少なくとも4:1のアスペクト比および200nm以下の直径を有するマイクロバイア(microvia)の効果的なメッキのための越溶液の使用を提供する。

【0002】銅嵌度を有する電気メッキ製品は、様して、蔬菜界において公知である。電気メッキ店は、メッキ溶液中で2つの電極の間に電流を通過させることを含み、そこでは、一方の電極がメッキされる製品である。一般的なメッキ溶液は、(1)溶解された銅塩(例えば、組酸鋼)、(2)溶に導電性を与えるのに充分な量に、組酸鋼)、(2)溶に導電性を与えるのに充分な量の酸性電源質(例えば、硫酸)および(3)メッキの効率および質を向上させるための磁加剤(例えば、界面活性利、光沢剤、平滑化剤およびサブレッサント(suppressants))を含む酸性鋼メッキ溶液である。鋼メッキ浴の路流についての米国物酢項5068013号、類5174886号、類5051154号、第3876513号および項5068013号を参照。

8

の除去を可能にするのに充分な蒸気圧を有する瞬化合物 が少ないため、リアクティブイオンエッテングは実際的

【0003】今までに、メッキされるべき製品が、メッキの困嫌性および基準の上昇の租度という点で発展するのと共に、電気メッキ技術においては多くの改良がなされている。しかし、電気メッキ技術の改良があってさえ、メッキの欠陥をもたらすことができる状況が存在している。領メッキ技術はコンピュータ回路板の製造において特に頂度である。より具体的には、回路板の製造において特に頂度である。より具体的には、回路板の製造において特に頂度である。より具体的には、回路板の製造において特に頂度である。より具体的には、回路板製造の間での知路は接続(copper olectical だっとによって提供され、それは典型的には、無配解網メッキ技術を用いて確い調理性の調格状から網の時代が最初にアプライされ、根いて微性網路接から網の時代がよいますと

【0004】 鋼メッキは回路板駅街において、段終的な回路が決定される外層をメッキするためにも用いられる。そのような用途においては、バネルメッキが興整的に用いられ、そこでは、回路板の表面の全部が領メッキされ、続いて、フォトレジストを用いて光で回路が決定され、次いでサブトラクティブ(subtracは、領回路が、レジストのレリーフイメージによって決定されたラインの間をメッキすることによって製造されるような、アディティブ(additivo process)工程が用いられることができる。

【0005】より最近においては、錦メッキは半時件デップの製造においても用いられ、デップインターコネクション(chip interconnection)を提供する。伝統的に、半時候はプルミエウム時件を頂けてインターコネクトされる。しかし、弦楽は引き紋

き、超大スケールの集積とより速い回路を含む、向上された性能を要求する。よって、デップのインターコネクトは200m以下の寸法であることが要求される。そのようなジオメトリーにおいては、アルミニウムの抵抗は非常に大きいので(強温での理論は、2.65×10-%のhm/meter)、必要な選択で環気シグナルを通すことができない。理論疾抗値1.678×10-%のhm/meterを有する傾は、次世代半導体マイクロデップでの要求により適した物質であると考えら

8

【0006】半時床チップインターコネクト、物にアルミニウムのインターコネクト、を決定するための典型的なプロセスは、金属層のリアクティブイオンエッチング(reactive jon etching)を含み、例えば、そのプロセスは金属の地限、フォトリングラフィックパターニング、リアクティブイオンエッチングによるライン順点、および誘角体の推倒を含む。しかし、個ペースのシステムにおいては、狙まれるような觸

【0007】よって、Damasceneプロセスのような別の酸略が開発された。そのプロセスは、典型的にはケイ架物質または有機誘電体の化学蒸着による誘電体25 の堆積で始まり、続いてキュアするか、またはケイ架物質または有機誘電体をスピンコートする。フォトリングラフィックプロセスによるパターン付け、およびリアクティブイオンエッチングが誘電体でのパイア(via)

およびトレンチ(trench)(インターコネクト) 30 を固定する。次いで、パリア層が化学蒸着または他の方 法によって形成され、誘点体から偏のラインを隔離させ る。次いで、偏が堆倒され、過剰な物質は化学的または 機械的ポリッシングプロセス(polishing p

35 【0008】従来の銅メッキシステムは、アスペクト比4:10300nm以上の大きさのバイブおよびトレンチをメッキするのに好適であることができるが、従来の方法で、より小さいまたはより高いアスペクト比を有するプレート構造物のメッキを試みる場合には、シーム40 (seam)、ポイド (void) およびインクルージ

ョン (inclusion)のような欠陥が生じ得る。 そのような欠陥はコンフォーマル (conforma 1) 鋼メッキの結果として生じる。すなわち全ての目標 とされる表面が同じ速度でメッキされるので、バイアま たはトレンチの飼設がメッキされー構になってシームま

45 たはトレンチの個限がメッキされ一様になってシームまたは分断された規界を形成し、そこでは個グレインが分離され、アニーリングセザ、連続的な偏級を形成しないであろう。欠例はパイアホールの上部の縁でも起こり、そこでは、和例密度が集中することができ、結果として50 異選い個の発生をもたらし、パイアが充分に金属で満た

される前にパイアを閉じる。そのような不十分な金属の充斑は結果としてインクルージョンおよびポイドを生じさせ、メッキされた金属のコヒーワントジグナルを選ぶという結がを担なう。

かってウエハーを推進させる。鼠まれない物質または過 は、概して、化学模板プラナリゼーション(CMP)の **セスの同に、半導体ウエハーはしばしば磨かれ、ウエハ** 陥としては、例えば、上述のようなボイド、インクルー スラリーを有する、動いているポリッシングパッドに向 わせて使用される。典型的な配置においては、ポリッシ シングパッド (polishing pad) と組み合 形で行われ、そこでは化学的に活性なスラリーがポリッ ジョンおよびシームが挙げられる。集役回路の製造プロ 問題が生じうる。 鋼のメッキにおいて生じる典型的な欠 キされる。 しかし、上述のように、従来の個メッキから **梨の鍵がウエハーから深去される。** 一はキャリア上にマウントされ、キャリアはその表面に リーはポリッシングパッドの数周上に供給され、ウエン ングパッドは回信可信な定盤の上にケウントされ、スプ 一表面上の過剰な蛆まれない物質が除去される。研磨 【0009】半導体ウエハーは低して、過剰な鰯でメッ

【0010】よって、新たな電気メッキ組成物を選供することが選集しい。物に、上近の高いアスペクト氏のケイクロバイアおよび/またはトレンチをはじめとする、高いアスペクト氏の周口を効果的に(ボイド、インクルージョンおよびツームが存在しない頃に)メッキすることができる、新たな偏電気メッキ組成物を提供することが記ましい。

[0011] 発明者らは、プリント回路板および他のエレクトロニックバッケージングデバイスを含む広範囲の製品を効果的にメッキする顧和気メッキ組成物を見出した。本発明の組成物および方法は、現在および将来の半導体製造条件で必要とされる、本質的にまたは完全にボイド、インクルージョンまたは他のメッキの不完全がない、 製造領物を信頼できる後にメッキすることによって、今メクロバイアおよびトレンタ(少なくとも4:10のアメペクト比および200mm以下の爪径を有するマイクロバイアを含む)を望めるのに物に役立つ。

[0012]本発明の電気メッキ浴は、ជ度な部分として、高濃度の光沢剤を有することによって参数づけられる。理論に拘束されるものではないが、キャリア分子がメッキ組織物に取り込まれるので、より高い濃度の光沢メッキ組織物に取り込まれるので、より高い濃度の光沢利は凹汚およびマイクロバイアにおけるメッキ温度を向上させると考えられる。これは従来の考えとは逆であり、完全に予期されない結果である。

[0013] 本発明の好ましい電気メッキ組成物はメッキ密領1リットルあたり少なくとも約1.5 mg(1.5 mg/L) の光沢和微度を打し、より好ましくは少なくとも約1.75 mg/L)の光沢和微度を打し、さらにくとも約1.75 mg/Lの光沢和微度を打し、さらにより好ましくは、メッキ溶液1リットルあたり少なくと

り も約2.0、2.5、3、3.5または4mgの光沢州 を有する。より高い濃度の光沢州、例えば、少なくとも 約5mg/しまたは少なくとも約6、7、8、9、1 0、12、14、16、18、20または25mg/し

特別2001-3191

05 の光沢和線度を有する鋼メッキ浴、またはメッキ溶板1 リットルあたり少なくとも約30、35、40、45、 50、55または60mgの光沢和でさえ、Qがな額以が達成される。

[0014] 好ましくは、光沢利徹度はメッキサイクル10 の全体を通じてまたは少なくとも本質的な部分でそのような高い。酸度に維持される。光沢利成分がプレートアウト (plate out) するので、そのような光沢利の数度の維持のためにはメッキサイクルの間での光沢利の規則的な添加を必要とする。メッキサイクルの間での光沢利の規則的な添加を必要とする。メッキサイクルの間での光沢利のフェスを担めた第5252196号および第5223118号に関示されるようなCPVS法のような公知の方法によって、またはサイクリックボルタンメトリックストリッピング(cyclic voltemm 20 otric stripping(CVS)) 法によって、容易に決定されることができる。

1) 「魔メッキを任じさせることがたきる。谷に、サブロ・フッサー剤は、タイクロバイブのボトスにおいてメッキ 選成を大きヘナることを可描にし、癌が国口の全年のメベースを、実質がに「ボトムフィル」な母母でメッキナ ることを目描にし、結束として、インクルージョンはた はボイドを生じさせる関ロの上部の不完全なツーリング

【0016】米苑県の他の日的は、半時体のマイクロバイアにおける資メッキを改良し、マイクロバイアにおけるガイド、インクルージョンおよびシームを回避することである。米苑県のさらに他の日的は、半時体ウエバーを回転するボリッシングバッドと技能させ、それによって半時本ウエバーから過剰な物質を取り除べことを合む、化学環境プラナリゼージョン(planariza

金属を除去する方出であり、前記半導体ウエハーは、少な人とも1つの可容性腐塩、配解質、および低気メッキ担成物1リットルあたり少なくとも約1.5mgの、1以上の光沢和化合物を含む腐低気メッキ組成物によってあらかにめ低気メッキされている方出を切供することである。

tion) プロセスを用いて半導体ウェベーから過期な

50 【0017】本発明はプリント回路板、マルチチップモ

- 4

ジューテ(multichip module)、半導体製物回路などのようなエレクトロニックベッケージングデバイスを合む、本苑町のメッキ箔液やら生じる蝦油館物を合む製品も合む。本苑町の他の簡様は以下に進べたれる。

回路および他の回路システム、のようなエレクトロニッ メッキする用途も有している。 に、本発明は広範囲の他のポリマーおよび金属基体上に クデバイスの飼充填マイクロバイアに有用である。さら の使用における欠点のない、そのようなエレクトロニッ る。本発明の臨気メッキ溶液は、特に、従来の完学物質 クパッケージングデバイスをメッキするのに有用であ プラインド(blind)3次元構造、特に半導体集費 路板、マイクロチップモジュールパッケージングおよび るのに有効である。特に、本発明の溶液は、プリント回 い直径のマイクロバイアを有する様々な製品をメッキす 発明の冗気メッキ溶液は、特に、角アスペクト比で小さ ような他の成分を含むこともできる。上述のように、本 一州を含む。メッキ組成物は、1以上の平滑化剤などの 角線成の1以上の光沢樹、むの75年11人はサブフッサ 組織溶液のような酸性水性溶液)、および上途のように (好ましへは、塩素または他のハライドイオン顔を含む 【0018】本発明の組成物は、好適に銅塩、虹解質 5 10

分を有することができる。

[0019]本効別の危気メッキ溶液は、概して、少なくとも1つの可溶性鋼塩、塩料質および光液利成分を含 25 た。より詳細には、本効別の危気メッキ組成物は好ましくは、鋼塩:電解質、好ましくは塩梨または他のペライドイオン原を含む組積溶液のような酸性水性溶液:および上途のように高酸度の1以上の光液剤を含む。未効別の危気メッキ組成物は好ましくは、サブレッサー剤を含む。メッキ組成物は好ましくは、サブレッサー剤を含む。メッキ組成物は、1以上の平滑化剤などのような他の成分を含むこともできる。

【0020】対象となる西気メッキ溶液では段々な興塩が使用されることができ、例えば、麻酸腐、酢酸腐、プルメロホウ酸解、および前酸解(11)が使用できる。 組成酶 8米塩が物に好ましい輸塩である。輸塩は、好適 には、本売明の電気メッキが成め中で比較的広範囲の設 度で存在することができる。好ましくは、輸塩はメッキ 溶液1リットルあたり約10~約300万人の適度 で、より好ましくはメッキ溶液1リットルあたり約26 で、より好ましくはメッキ溶液1リットルあたり約26 で、より好ましくはメッキ溶液1リットルあたり約26 で、おりがましくはメッキ溶液1リットルあたり約26 本約200万人の適度で、さらにより好ましくはメッキ溶液1リットルあたり約40~

【0021】本場明のメッキ浴は好ましへは、微性肌解質を使用し、それは典型的には微性水性溶液であり、好ましくはハライドイオン原、粉に塩菜イオン原を含む。低無質としての好適な酸の例としては、硫酸、酢酸、アルナウボウ酸、メタンスルボン酸ははびスルファミン酸が対られる。低酸が吸して好ましい。塩菜が吸して好ましてがましてパイオンが用いるましているイドイオンが用いる

8

一ル基または任意に置換されたヘテロ脂環式化合物であ

れる場合には、広範囲の微度のペライドイオンが好適に 使用されることができ、例えば、メッキ溶液中にヘライドイオン約0~100ppm (0ppmの場合はペライドイオン約0~100ppm (3ppmの場合はペライドイオンは使用されていない)、より好ましくはメッキ溶液中に約25~約75ppmのペライドイオン版が使

[0022]本発明は電気メッキ浴も含み、それは実質的にまたは完全に、追加の機を含まず、また、中性または本質的に中性(例えば、pHは少なくとも約8または8.5より小さい)であることができる。そのようなメッキ組成物は追加の酸を用いないことを除き、同じ方法で、同じ成分を用いて、ここで明示される他の組成物のように好適に製造される。よって、例えば、好ましい、実質的に中性である本発明のメッキ組成物は、碗酸の添加を除き、以下に示される実施例1のメッキ格と同じ成加を除き、以下に示される実施例1のメッキ格と同じ成

[0023]上述のように、従来の乗よりも多く光沢利 設度を増加させることによって、特に高アスペクト比のマイクロバイアスおよび他のメッキするのが困難な周日 20 の均一なメッキが可能となることが見出された。特に、従来の典型的な組成物においては約0.05~1.0mg/Lの範囲の光沢利設度であるのに比べ、少なくとも約1.5mg/Lメッキ溶液(1.5mg/L)の光沢 利識度を有する瞬間気メッキ組成物が提供される。より 好ましくは、本現明の電気メッキ浴においては、光沢利 設度は少なくとも約1.75mg/L、さらにより好ましくは少なくとも約2、2.5、3、3.5または4mg/Lである。例えば、メッキ溶液1リットルあたり、少なくとも約10、15、20、30、40、50mg

か、または好ましい。メッキ溶液1リットルあたり約20~約200mgの光沢和濃度が多くの用途に適するであろう。
[0024]好ましくは、光沢和濃度は全電気メッキエ

の光沢利のような、より高い光沢利濃度は好適である

36 税の間、または少なくともメッキ工程の政权的な部分、 例えば、少なくともメッキ工程の間の約50、60、7 0、80または90%を通して維持される。上述のよう に、電気メッキの進行と共に、光沢利の品は枯渇するの で、光沢利成分は好ましくは定期的に組充され、メッキ 40 の間、光沢利減度の定常状態が維持される。

[0025]公知の光沢利を含む、広範囲の光沢利が本発明の韓電気メッキ組成物中で使用されることができる。典型的な光沢利は、1以上の配貨原子を有し、典型的には弦楽原子を有さず、約1000以下の分子最を有する。スルフィドおよび/またはスルホン酸基を有する光沢利化合物が傾して好ましく、特に、式R'-S-R-Sの3xの基を含む化合物が身ましく、式中、Rは低意に収換されたアルキル、(シクロアルキルを含む)、低意に収換されたアアロアルキル、低意に収換されたアリ

3個のN、OまたはS原子を有し、1~3つの別々のま あり;さらにR'は水菜または化学結合(すなわち、 原子を有し、1~3つの別々のまたは融合した環を有 環式化合物基は典型的には、1~3個のN、OまたはS たは融合した環を有し、例えばクマリニル、キノリニ びナフチルのような典型的なアリール基である。ヘテロ 有する。 カルボサイクリックアリール基はフェニルおよ を有し、より典型的には1~約8または12個の炭素を またはS)原子を有し、好ましくは1~約16個の模類 る。ヘテロアルキル基は戯中に1以上のヘテロ(N、O ある。典型的なアルキル基は1~約16個の炭素を有 S-R-SO<sub>3</sub>Xまたはより大きな化合物の保険基)で り;Xはナトリウムまたはカリウムのような対イオンで ハロゲン、特にF、CIおよびBr;シアノ;ニトロな ては、例えばC,\_\_アルコキシ;C,\_\_,アルキル; ル、アリールまたはヘテロ脂環式化合物基の環境基とし ジニルなどが含まれる。 惺袋アルキル、ヘテロアルキ ヒドログタリグ、アベリジリグ、ホグボリノ、アロリン し、例えば、テトラヒドロフラニル、チエニル、テトラ ソフラニル、ベンソチアソルなどが含まれる。 ヘテロ脂 **ソリラ、Tリアンラ、ムミダンコラ、ムンドコラ、ベン** リル、チエニル、チアンリル、メキサンリル、メキシジ ル、 ピリジル、 ピラジニル、 ピリミジル、 フリル、 パロ 芳香族基も好適なアリール基であり、典型的には1~約 し、より典型的には1~約8または12個の炭菜を有す

[0026] より具体的には、有用な光沢剤としては次の式のものが含まれる:

XO<sub>3</sub>S-R-SH.
XO<sub>3</sub>S-R-S-S-R-SO<sub>3</sub>X. および
XO<sub>3</sub>S-R-S-S-N<sub>1</sub>-SO<sub>3</sub>X

上述の式中、Rは任意に関後されたアルキル基であり、 好ましくは1~6個の段素原子を有するアルキル基であ り、より好ましくは、1~4個の段素原子を有するアル キル基であり:Arは任意に関後されたアリール基であ り、例えば、任意に関後されたフェールまたはナフテル であり:さらにXは好適な対イオンであり、例えばナト リウムまたはカリウムである。

【0027】参近の好適な光沢剤としては、吹えば、n,n-ジメチルージやオカルバミン像ー (3-スルボナロビル) エステル:3-メルカナトープロビルスルボナロビル) エステル:3-メルカナン像 (3-スルボナン酸 (1・ソウム塩):以数ージチトープロビルスルボン酸 (1・ソウム塩):以数ージチト・1-プロビルスルボン酸 (1・ソウム塩):ビススルボフでにルジスルボン酸 (1・ソウム塩):ビススルボフでにルジスルブンド:3-(ベンンチアンリルーsーチオ)プロビルスルボン酸 (1・ソウム塩):ビリジルカイアコビルスルボスタイン:1-ナトリウムー3-メルカプトプロバン-1-スルボネート:米国等野第3778357カラに周示されるスルボアルキルスルフィド

化合物:ジアルキルアミノーダオキシーメデルータオアトカンスルホン酸のベルオキシド酸化生成物;および上述の組合せが挙げられる。さらなる好適な光況利は米国等許須377059号、筑4374709号、4376685号、筑4555316号、および筑4673469号で、54555316号、および筑4673469号で、54555316号、および筑4673469号で、54555316号、および筑4673469号で、54555316号、および筑46734日の一部として参照される。本発明のメッキ組成物における使用のための物に好ましい光沢利はn、nージメデルージデオカルバミン酸ー(3ースルホブロビル)エステルおよび

特開2001-3191

[0028] 興塩、危弊質および光沢利に加えて、本発明のメッキ浴は任意に、サブレッサー利、早消化剤等のような有機が加利を含む袋々な他の成分を含むことができる。上途のように、高額度の光沢剤と担み合わせたサブレッサー剤の使用が物に好ましく、顕常に向上されたメッキ物性を提供し、物に、小さい低格および/または高アスペクト比のマイクロバイアのボトムフィルメッキにおいて好ましい。

20 【0029】風路に朽束されるのは狙まないが、そのような向上されたボトムフィアメッキは、マイクロバイアの深さ方向における虹散効果の結果として、マイクロバイアの深さ方向における虹散効果の結果として、マイクロバイアのボトムでサプレッサー剤の設度が旧対的に底下しているために起こるのからしたない。その所減されたサブレッサー酸度は結果として、マイクロバイアのボトムの域での大きな解メッキ速度を生じさせる。これと対照的に、メッキされるべき物品の技術(マイクロバイアの形式、メッキされるべき物品の技術(マイクロバイアの上的)ではサブレッサー剤設度のままで存在する。よのて、マイクロバイア上部の領域は、マイクロバイアボトム領域に比べ高い、サイクロバイアボトム領域に比べ高いで、サイクロバイアボトム領域に比べ高い、サイクロバイアボトム領域に比べ高い、比較的

[0030]本売別の組成物において使用するための針ましいサプレッサー剤はポリマー物質であり、昇ましくは、テロ原子の関係を有しており、特に散棄結合を有している。 頃して、昇ましいサプレッサー剤は、一般的に 高分子皿のポリェーテルであり、倒えば、次式のもので

抑制されたメッキ選度を有する。

R-O- (CXYCX' Y' O) "H

の 式中、Rは約2~20個の段級原子を有するアリールまたはアルキル基であり;各X、Y、X' およびY' は独立して水線;アルキル (好ましくはメチル、エチルまたはプロピル);フェニルのようなアリール;ベンジルのようなアルアルキル、および好ましくはX、Y、X' およびY' の1以上が水線であり;さらにnは5~10

あり、nは12,000より大きい。
[0031]より具体的には、本発明において有用な界
[面店性剤としては、例えばエトキシル化アミン、ボリオ
60 キシアルキレンアミンおよびアルカノールアミンのよう

0,000の危数である。好ましくは、Rはエチレンで

1

.

びピリジンをはじめとする、銅(11)または銅(1) ナトリウムカリウム、アセトニトリル、クプレインおよ エントプロール(cniprol)、クエン酸、エデテ クロボリャー ; アゾキルボリエーテルスルボネート ; ア 4,000,000) ; ポリオキシアルキレンのブロッ **アラ:ポリエチフンギギシド(分子虫300,000~ パのようなポリグリローパ型強縮剤;成分子氓ポリドー** イツク酸(edetic acid)、循石酸、循石酸 ルコキシル化ジアミンのような錯化界面活性剤;および キレングリコールおよひポリメキシアルキレングリコー なアハン;アハド;ボリドチフングリローラ、ボリアラ イギンのための結合剤を合む。

個四気メッキ俗液に添加される。 の強度で、より好ましくは約5~10000ppmで、 4、符の担保に堪ん77人参1~10000 b b mの復国 シドコポリマーが特に好ましい。 界面活性剤は典型的に **ノチハアハローハーエチワンギキシェーノロパワンギキ** きる。Chemaxから入手できる、Mw約1800の ている。) また、Chemaxからコポリマーを入手で e tronicおよびPluronicとして販売され SFから入手可能であり(BASFによって、商品名下 ポリャーである。そのようなポリャーは、例えば、BA とする、商業的に入手可能なポリエチレングリコールコ 括柱剤は、ポリエチワングリローパロポリケーをはじめ 【0032】特に、本発明のメッキ組成物に好適な界面

s) に関示されている。

キル基、または質数もしくは非関数アリール基であ 中、各RおよびR,は独立して仮校もしくは非位校アル 概して、有用な平滑化剤としては、R-N-R'(式 第4673459号に開示され、明らかにされている。 9月、第4376685月、第4555315月および しては、米国特許第3770598号、第437470 滑化剤の使用が振して好ましい。 好適な平滑化剤の例と 【0033】本発明のメッキ俗においては、1以上の平

は、例えば、アルキル、ハロおよびアルコキシであるこ ルを省する。 仮換アルキルおよびアリール基の仮換基 なアリール派は間後または非国後フェニルまたはナフチ 子、より典型的には1~4個の模案原子を有する。好適 滑化剤を含む。典型的なアルキル基は1~6個の模葉原 る。)を有する化合物のような囚機アミノ基を有する平

ン;祭リアリアガラスメート;アロリドン;おけひんぃ ロ光が現合有ポリマー;アクリルポリマー性4級アミ 084号に囲示されたフェナゾニウム化合物:Nーヘテ アバギル化ポリアバギワンイミン;米国特許第3956 カプトチアソリン;エチレンチオウレア;チオウレア; は、例えば、1ー(2ードドロキツエチル)ー2ーイミ ヒドロキシエチル) -2-イミダンリジンチオンであ ダソルが含まれる。特に好ましい事情化剤は1- (2-ダンリジンチギン:4ーメグカプトピリジン:2ーメグ 【0034】より具体的には、好適な平滑化剤として

න

ロバイアおよびトレンチのような、高アスペクト比のマ

の組成物は、4:1以上のアスペクト比を有するマイク

路デバイスをメッキするのに特に有用でもある。本発明

あたり約0.05~0.5mgの低囲である。 る。平滑化剤の典型的な濃度は、メッキ溶液1リットル

維持されることを除いて、従来の個階気メッキ俗と同様 使用され、好ましくはメッキサイクルを通じて高微度に の方法で好適に使用される。 【0035】領電気メッキ組成物は、高濃度の光沢利が

8

る。回路の形成前に、マイクロバイアのような関ロが、 知であり、例えば、米国特許第4902610号; C. it Board Basics (PMS Indu andbook, (第4版, McGraw Hil Coombs, Printed Circuits H デバイス基板におけるそのような開口の形成方法は、公 グによって形成されることもできる。エレクトロニック る。マイクロバイアおよび他の閉口はフォトイメージン スファイバー強化エポキシパネル、が典型的に使用され 銅クラッドプラスチック基板、例えば、銅クラッドガラ 1) ;およびT. Kiko, PrintedCircu ドリハによって板に形成され、メタライガーションされ 【0036】例えば、プリント回路板基板に関しては、

を相気メッキすることを含む。 イクロバイア上に、本発明の電気メッキ溶液を用いて飼 ける次のステップは、このように製造された導位性のマ 68号に明示されるように、好適に製造されたマイクロ 5873号;第5207888号;および第49197 被覆の厚さを増大させる。別注では、米国特許第542 の金属被覆を形成し、次いて電解銅堆積法が使用され、 次いで、無電解メッキ法が使用され、基板表面上に第1 バイア上に危解鏡が直接にメッキされる。 プロセスにお 【0037】マイクロバイアまたは他の間口の形成後、

35 r)、ワークピース (workpieco) 模件、イン 適な方法によって、使用の同規作される。メッキは好な しくは、エアスパージャー (air sparge 5℃よりいくらか上で使用される。メッキ和成物は好ま たは室温より高い温度、例えば、65℃まで、および6 ピンジメント(impingomont) 共たは何の点 しくは、基本の特性に応じて、1~40~8下の負債の 【0038】本発明のメッキ俗は好ましくは、室温でま

範囲で行われる。メッキ時間は、ワークピースの困難性

の開口を有する回路板基板のような、困難なワークピー に応じて約5分から1時間以上の範囲であることができ 小さい直径、高アスペクト比のマイクロパイアおよび他 成物は、形成された半導体デバイスなどのような集積回 基体がメッキされることができる。 本発明の組成物は、 る。好ましい方法の例に従って行われた実施例を参照。 スをメッキするのに特に芥用である。本発明のメッキ制 【0039】上近のように、本発明の組成物で広範囲の

> 図を示す。図3のD~Fは本発明に従ってメッキされる ことができる、異なる壁の角度を有するトレンチの断面 の断面図を示す。本発明に従ってメッキされる基板の例 ことができる、異なる壁の角度を有するマイクロパイア ためる。図3のA~Cは、本発別に従ったメッキされる としては実施例が参照されることができる。 イクロスイアおよびトレンチをメッキするのに称に好道

発明のメッキ溶液を用いて効果的に(例えば、イオンド 5:1また、もしへはそれ以上のマイクロバイアが、木 6:1、7:1、10:1またはそれ以上、さらに約1 果的に何メッキされる。直径150mm以下、または約 アース関数には心が人 ドやイングラージョンなつに) 桜 明のメッキ咨波を用いて、欠陥なしに(例えば、イオン 一 4 試験によるボイドやインクテージョンなしに)メッ 100 n m以下でさえ、そしてアスペクト比5:1、

および欧州特許第806267号に開示される。 ポリッ 第5842910号;第5873772号;第5921 第5769699号;第5690540号;第5778 164号;第5609719号;第5628862号; 第5489233号;第5578362号;第5900 第5216843号;第5329734号;第5435 908号;第5020283号;第5297364号; のあるポリッシングパッド12Aは米国特許第5177 d) ポリッシングパッド12Aであることができる。 賞 たは図2に示されるような、溝のある(groove グパッド 1 2 は公知の滑らかなポリッシングパッド、ま 仮10はボリッシングパッド12を仕する。 ポリッシン とができる。図1は本発明に従った装置10を示す。装 にかけられる。CMP法は次の方法に従って行われるこ 盤14上に、保持手段13、例えば、これに限定される 配置されることができる。 ポリッシングパッド 1 2 は浜 せることができる公知の定盤(platen)14上に シングパッド 1 2 は、ポリッシングパッド 1 2 を回信さ 855号:第5888121号:第5984769号: 481号; 第5645469号; 第5725420号; 772号;第5394655号;第5650039号; ーは好ましへは允孕破疾プラナリカーション(CMP) 【0041】半導体ウエハーがメッキされた後、ウエハ うな接着剤、によって保持されることができる。 ものではないが、同面に接着性を有する同胞テープのよ

にャウントされ、数ウエハーキャリアはウエハー16を 上に堆積される。 ウェハー16はウェハーキャリア18 物を合む間気メッキ組成物から間解的に半導体ウエベー も約1.5mgの歳度で存在する、1以上の光沢利化合 寅、および65只メッキ組成物1リットルあたワ少なへと イアを打し、鍋は、少なくとも1つの可溶性鍋塩、塩解

て所定の場所に保持されることができる。保持手段22

クト比、約200mm以下の直径を有するものは、本現 キされることができる。 【0040】上述のように、少なくとも4:1のアスペ

【0042】半導体ウエハー16は1以上のマイクロパ

がてきる。 ウェハー 16は、これらに限られないが、ウ エハーホルダー、「真空、または限定されないが水のよう 8はポリッシングパッド12上の異なる位似にあること かす。ポリッツング路液またはスラリー20がポリッツ 勢い たいるボリッシングスッド 120 数層に包なった影 な液体の張力のような任意の好適な保持手段22によっ ングパッド12の上に供給される。ウエハーキャリア1

松岡2001-3191

スまたは真空は中空シャフト24からキャリア18へ流 ─16を保約するための真空を用いることができる。 **ャリア18に接続された中空シャフト24が存在する。** シングパッド12の上部に配置された後、真空が解かれ 8の中に保持することができる。 ウエハー 16がポリッ が、空気または不活性ガスのようなガスの圧力を調節す が其空による場合は、吹いて、好ましくは、ウエハーキ シングパッド12に向かって押すことができる。次い ることができ、ガス圧がかけられウエハー16をポリッ る。真空は最初に、ウエハー16をウエハーキャリア1 れる。ガスは、所知の外形のため、ウエハー16をポリ るために使用されることができ、または最初に、ウエハ さらに、中空シャフト24は、限定されるものではない で、過剰な、または不更な飼が除かれる。 ッシングパッド 1 2に向かって推過させることがたき

ಜ 別相番において参照される。次の実施例は売明を限定す 立して回転可能であることができる。よって、ウェハー **館である。本明細唇中で習及された金での参考文献は本** は異なるスピードで回転させるか、またはウエハー16 るものではなく、発明を例示するものである。 をポリッシングパッド12と反対に回席させることが同 16をポリッシングパッド12と同じ方向に、同じまた 【0043】 定盤 14およびウエハーキャリア 18は独 【0044】实施例1

はピスーナトリウムースルホノプロピルージスルフィ することによって質質された。相反物において、光沢柏 本苑明の針ましい個位気メッキ俗は次の成分を水に混合 ソグシローラボントーためられ。 売品名PEG8000として展売されているポリエチレ ア、ヤブフッサーだはUnion Carbidogの

<b>キレフッキー姓</b>	C.	H, SO,	CuSO, 511, 0	成分
18/1	50ppm	2268/L	1/809	

50 流路が設備された役気技作メッキタンクに上述の個メッ びマイクロバイアは、上述のメッキ組成物を用いて次の ltiple cathode rails)および数 ようにメッキされた。マルチプルカソードレール (mu [0048] 野リント回路板塔板の気児一ポール駅およ

# 特間2001-3191

かでは一の個メッキを提供することが認められた。 完全にマイクロバイア戦を充填し、ポイドのない、滑ら の終了後、板塔板のマイクロバイアが評価された。銀は あった;メッキ俗の温度は25℃であった。メッキ操作 られた:恒道密度14、5mA/cm²;激形は直道な キ溶液が充填された。メッキの間、次の堆積条件が用い [0047] 実施例2 S

2Dとして販売されているプロピレングリュールロボリ フィドウもり、サブフッサーはB V S F 製の底品名 I 6 光沢利はピスーナトリウムースルホノプロピルージスル に混合することにより関製された。組成物においては、 本発明のさらに好ましい信気メッキ浴が、次の成分を水

**サンフッヤー烃** H, SO. CuSO. 0.875g/L 2. 4mg/L 1758/L 50 p pm 708/L

は、焦点イオンドーム試験によった創定したところ、欠 **℃でメッキした。メッキ操作の終了後、タイクロバイア** し、メッキ咨询がウェハーの表面上にポンプ移送され 結合され、200RPMより上の回転速度で回転させつ を用いてメッキされた。ウエハーは恒気的にカソードに ックエンド (back end) の7:1のアスペクト 陥なしに充填されていた。 比の200mmのマイクロバイアが上述のメッキ組成物 【0049】ライン半導体マイクロチップウエハーのパ 九流14.5mA/cm²が直流で適用され、25

調製された。相成物においては、光沢剤はアメーナトリ 銅電気メッキ俗が、次の成分を水に混合することにより **たいるプロパフングリローテロボリケーためらた。** ウムースパポノプロピルージスパフィドひめり、サブワ ッサー剤はBASF製の商品名162Dとして販売され 【0050】 実施例3(比較例)

光积期	サレフッサー塔	C1	H, SO,	CuSO, 5H, 0	104,23
0. 35mg/L	18/1	mq q 0 3	225g/L	60g/L	CHI CHI

+ 益れた。メッキ操作の終了後、マイクロバイアを走過 物を川いて、尖施例2において記載される条件下でメッ **希徴物がボイド、シースおよびインクバージョンの欠陥** って評価した。これらの試験は、アイクロバイア中の領 和子協裁的(SEM)および派点イオンドーA実験によ ト比の200mmのマイクロバイアが上述のメッキ組成 【0052】半導体マイクロチップの4:1のアスペク 50 22

を有していたことを示した。

icle) リングラフィーのパターン付けされたウエバ ム、その上にPETEOSの7500オングストローム ロームの上にナイトライドの1500オングストロー ーがエッチングされて、SIO2の5500オングスト h Qクリーブ (cleave) Dレチクル (ret 0. 18トレンチをターゲットとする、Somatec

5 5 m g の光沢剤酸度を有する本発明の好ましい低気メッ シードを、メッキ液1リットルあたり少なへとも約1. とし、吹いで1000オングストロームのスパッター解 し、その上に250オングストロームのタンタルバリア **キ組成物から10000キングストロースの鑑わメシキ** 

押さえる力または圧力は6 p s i であった。ポリッシュ は時計と反対回りに129 r pmであった。適用された ってボイドを評価した。ボイドは、幅200nm、深さ ポリッシングパッドが使用され、過剰にメッキされた偏 時間は50秒であった。ウエハーはタンタルパリア層ま をCMP法で除去した。定盤の回転速度は時計と反対回 でクリアにされ、焦点イオンビーム走査電子顕微鏡によ りの方向に430RPMであった。キャリアの回転速度

一においても認められなかった。 【0054】研磨剤を含まない化学薬品または研磨剤を

ಜ ングパッド、ウエブ (web) ポリッシングパッドまた の場合において液体の移送に必要である。 は固定(fixed)研磨パッドを使用することもでき る。パッド中の講またはざらざらした部分(asper ities) または輪郭 (contours) が、全て

## ၾ 【図面の簡単な説明】

エハーキャリア中のウエハーを示す母分類而図である。

40 下フンPの無短図れるる。

**ポリッツングパッド** 

3 13 保持手段 14 点数

保持手段

- 9 -

を充填したものが図1に示されるような回転プラットホ

15 一ム上で磨かれた。研磨粒子を含むRODELスラリー と共に、旗を有するRODEL IC1000ウレタン

25 の下フンチ上らの複型固がけらなへ、下ップダウンアコ 1 ベクロンから幅2 ベクロン、深さ1 ベクロンのSEM

含有するスラリーを用い、ベルト (belt) ポリッシ

ッドの底面図である。 【図1】図1は木光明に従ったポリッシングにおけるウ 【図2】図2は本苑明に従った隣のめるポリッツングス

(72) 発明

(72) 発明

【図3】図3は柄アスペクト比のマイクロパイアおよび

[符号の説明]

16 半導体ウエハー

18 \*\*\* 7

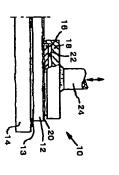
スラリー

24 中型シャフト

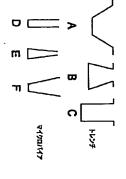
(図 上

[⊠ 2 2

特別2001—3191







レロントページの続き

(71) 出居

۶	1人 596156668		(72) 発明者	(72) 発明者 ステファン・メナール
	455 Forest Street, Ma			フランス,69003・リョン,リュ・パンド
	riborough, MA 01762 U.			ーム・163
	s. >		(72) 死明者	(72)発明者 ジェームズ・エル・ローティン
英	名  ジェームメ・イー・リチワルスキ	35		アメリカ合衆国ニューヨーク州11566, メ
	アメリカ合衆国マサチューセッツ州02053.			リック、ウィルソン・アベニュー・1763
	メドウェイ、ボイットコー・ロード・7		(72) 発明者	(72)発明者 ロバート・エー・スケッティ・ザサード
茶	岩 マーク・レフェブレ			アメリカ合衆国ニューヨーク州11768, フ
	アメリカ合衆国ニューベンプシャー主			オート・サロンガ、パドック・ドライブD
	03051, ハドソン, ハイリンデール・ドラ	6		23
	イブ・12		(72) 発明者	(72)発明治 レイケラ・エーベン
				アメリカ合衆国ニューヨーク州11787, ス
				ベスタセン、クインシー・フーン・8